

Enclosure of May 17, 2004

Your ref.: ND, MI-J409-DE      Our ref.: DE 33447  
German Patent Application No.: 102 01 300.4-45  
DENSO CORPORATION et al.

**TRANSLATION**

of the Official Letter of March 31, 2004  
(rec'd April 14, 2004)

---

In the present Official Letter, the following references are mentioned for the first time (the numbering assigned thereto shall also be adhered to in the further course of the proceedings):

- (1) DE 69512339 T2
- (2) Segerer H.; Durchbruch bei der  
Mikrowellentrocknung, cfi/Ber. DKG 73,  
1996, No. 11/12, pages 623 - 626

The application relates to a method of drying honeycomb bodies, with the latter being irradiated with microwaves in a humid ambience. Moreover, a system for carrying out the method is claimed.

As prior art, the above-cited references (1) to (2) have been traced, from which it is evident that claim 1 is not patentable for lack of novelty.

Document (1) discloses a method of drying an extrusion-molded, argillaceous honeycomb body with thin walls/web thicknesses, with the body being dried in a humid ambience,  $\geq 90\%$ , by means of microwaves (300 MHz - 300 GHz), cf. document (1), claim 1 in connection with the middle of page

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

8 and the upper half of page 16<sup>1</sup>. The drying by means of microwaves is generally known among experts, wherein usually 2.45 GHz microwave driers are used, cf., in this respect, Fig. 1 of document (2).

Thus, document (1) discloses all the essential features of the method according to claim 1.

Therefore, claim 1 is not allowable for lack of novelty.

Together with the non-allowable claim 1 on which they are based, also claims 2 - 5 relating thereto are not allowable.

Since the application can only be decided on as a whole, also claim 6 is not allowable, particularly since, for carrying out the method according to document (1), a drier is necessary which is able to create a humid ambience in a chamber and which shows microwave generators for supplying microwaves.

Reference is additionally made, concerning claim 2, to document (1), particularly page 3<sup>2</sup>, second half, and, concerning claims 4 and 8, to document (2), particularly page 625, left column.

As a measure of precaution, it is also pointed out that in the description on page 17<sup>3</sup>, it remains unclear what exactly is to be expressed by the term elution, since by the term "elution", it is normally understood that an adsorbed substance is dissolved out of a solid adsorbent. In this connection, it also is not reconstructable why the

---

<sup>1</sup> The middle of page 4, the last lines of page 6 and the first lines of page 7, of the European patent (EP 0 700 882 B1) corresponding to document 1.

<sup>2</sup> The second half of the text below the last subtitle on page 2, of the above-mentioned European patent.

<sup>3</sup> Page 14 of the original English specification documents.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

bodies are described as melted in Fig. 4. Moreover, on page 16, the abscissa designation of Fig. 3 and the reference sign in line 20 of page 21<sup>4</sup> are incorrect.

For the continuation of the examination procedure, a statement of claim has to be filed which is revised according to the above statements and which is based on novelty and inventive activity. In this connection, it is to be indicated what is considered to be new and inventive as compared to the cited prior art.

Under the present circumstances, the grant of the patent applied for cannot be envisaged. The applicants rather have to expect the rejection of the application if the valid claims or claims largely equivalent thereto are maintained.

Examining Division for class C 04 B

Dr. Eckebracht

Enclosure: copies of 2 references

---

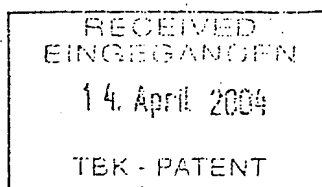
<sup>4</sup> Translator's note: This applies to the German version only, in which a typing error occurred.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Deutsches Patent- und Markenamt · 80297 München

Patentanwälte GbR  
Tiedtke, Bühling, Kinne & Partner  
TBK-Patent  
Bavariaring 4-6  
80336 München

Ihr Zeichen: DE 33447



Bitte Aktenzeichen und Anmelder/Inhaber bei  
allen Eingaben und Zahlungen angeben!

Zutreffendes ist angekreuzt ☒ und/oder ausgefüllt!

**Prüfungsantrag, Einzahlungstag am 15. Januar 2002**

Eingabe vom \_\_\_\_\_ eingegangen am \_\_\_\_\_

Die weitere Prüfung der oben genannten Patentanmeldung hat zu dem nachstehenden Ergebnis geführt.

Zur Äußerung wird eine Frist von **vier Monat(en)**

gewährt. Die Frist beginnt an dem Tag zu laufen, der auf den Tag des Zugangs des Bescheids folgt.

Für Unterlagen, die der Äußerung gegebenenfalls beigelegt werden (z. B. Beschreibung, Beschreibungsteile, Patentansprüche, Zeichnungen), sind je zwei Ausfertigungen auf gesonderten Blättern erforderlich. Die Äußerung selbst wird nur in einfacher Ausfertigung benötigt.

Werden die Beschreibung, die Patentansprüche oder die Zeichnungen im Laufe des Verfahrens geändert, so hat der Anmelder, sofern die Änderungen nicht vom Deutschen Patent- und Markenamt vorgeschlagen sind, im Einzelnen anzugeben, an welcher Stelle die in den neuen Unterlagen beschriebenen Erfindungsmerkmale in den ursprünglichen Unterlagen offenbart sind.

☒ In diesem Bescheid sind/ist folgende Entgeghaltung(en) erstmalig genannt (bei deren Nummerierung gilt diese auch für das weitere Verfahren):

#### Hinweis auf die Möglichkeit der Gebrauchsmusterabzweigung

Der Anmelder einer mit Wirkung für die Bundesrepublik Deutschland eingereichten Patentanmeldung kann eine Gebrauchsmusteranmeldung, die den gleichen Gegenstand betrifft, einreichen und gleichzeitig den Anmeldetag der früheren Patentanmeldung in Anspruch nehmen. Diese Abzweigung (§ 5 Gebrauchsmustergesetz) ist bis zum Ablauf von 2 Monaten nach dem Ende des Monats möglich, in dem die Patentanmeldung durch rechtskräftige Zurückweisung, freiwillige Rücknahme oder Rücknahmefiktion erledigt, ein Einspruchsverfahren abgeschlossen oder - im Falle der Erteilung des Patents - die Frist für die Beschwerde gegen den Erteilungsbeschluss fruchtlos verstrichen ist. Ausführliche Informationen über die Erfordernisse einer Gebrauchsmusteranmeldung, einschließlich der Abzweigung, enthält das Merkblatt für Gebrauchsmusteranmelder (G 6181), welches kostenlos beim Patent- und Markenamt und den Patentinformationszentren erhältlich ist.

Dokumentenannahme  
und Nachbriefkasten  
nur  
Zweibrückenstraße 12

Hauptgebäude:  
Zweibrückenstraße 12  
Zweibrückenstraße 5-7 (Breiterhof)  
Markenabteilungen:  
Cincinnatistraße 64  
81534 München

Hausadresse (für Fracht):  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Zweibrückenstraße 12  
80331 München

Telefon: (089) 2195-0  
Telefax: (089) 2195-2221  
Internet: <http://www.dpma.de>

Zahlungsempfänger:  
Bundeskasse Weiden  
BfK München  
Kto.Nr.: 700 010 54  
BLZ: 700 000 00  
BIC (SWIFT-Code): MARKDEF1700  
IBAN: DE84 7000 0000 0070 0010 54



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



- (1) DE 69512339 T2
- (2) Segerer H.; Durchbruch bei der Mikrowellentrocknung, cfi/Ber. DKG 73, 1996, No. 11/12, S. 623 - 626

Die Patentanmeldung betrifft ein Verfahren zum Trocknen von Wabenkörper, wobei diese in feuchter Umgebung mit Mikrowellen bestrahlt werden. Weiterhin wird ein System zum Durchführen des Verfahrens beansprucht.

Als Stand der Technik wurden die vorstehend zitierten Druckschriften (1) bis (2) ermittelt, aus denen sich ergibt, dass Anspruch 1 mangels Neuheit nicht patentfähig ist.

Aus der Druckschrift (1) geht ein Verfahren zur Trocknung eines extrusionsgeformten, tonartigen Wabenkörpers mit dünnen Wänden/Stegdicken hervor, wobei der Körper in einer feuchten Umgebung,  $\geq 90\%$ , mit Hilfe von Mikrowellen (300 MHz – 300 GHz) getrocknet wird, vgl. Anspruch 1 i.V.m. S. 8, mitte und S. 16, obere Hälfte von (1). Die Mikrowellentrocknung ist in der Fachwelt allgemein bekannt, wobei üblicherweise 2,45 GHz Mikrowellentrockner eingesetzt werden, vgl. dazu Fig. 1 von (2).

Aus der Druckschrift (1) sind somit alle wesentlichen Merkmale des Verfahrens gemäß Anspruch 1 bekannt.

Anspruch 1 ist deshalb mangels Neuheit nicht gewährbar.

Mit dem sie tragenden, nicht gewährbaren Anspruch 1 sind auch die darauf rückbezogenen Ansprüche 2 – 5 nicht gewährbar.

Da über die Anmeldung nur als Ganzes entschieden werden kann ist auch der Anspruch 6 nicht gewährbar, zumal zur Durchführung des Verfahrens gemäß Druckschrift (1) ein Trockner notwendig ist, der in der Lage ist, in einer Kammer eine feuchte Umgebung zu schaffen und Mikrowellengeneratoren zum Zuführen von Mikrowellen aufweist.

Zusätzlich wird noch verwiesen

bezüglich Anspruch 2 auf (1), insbesondere S. 3, untere Hälfte und

bezüglich der Ansprüche 4 und 8 auf (2), insbesondere S. 625, linke Spalte.

Vorsorglich sei noch erwähnt, dass in der Beschreibung auf S. 17 unklar bleibt, was mit dem Begriff Eluierung genau ausgedrückt werden soll, da üblicherweise unter „Eluieren“ verstanden wird, dass ein adsorbierter Stoff aus einem festen Adsorbens herausgelöst wird. In diesem Zusammenhang ist auch nicht nachvollziehbar, warum in Fig. 4 die Körper als geschmolzen bezeichnet werden. Weiterhin ist auf S. 16 die Abszissenbezeichnung der Fig. 3 und auf S. 21, Z. 20 das Bezugszeichen fehlerhaft

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

Zur Fortsetzung des Prüfungsverfahrens ist ein entsprechend den vorstehenden Ausführungen überarbeitetes auf Neuheit und erfinderischer Tätigkeit beruhendes Anspruchsbegehren einzureichen. In diesem Falle ist anzugeben, worin die Neuheit und erfinderische Tätigkeit gegenüber dem zitierten Stand der Technik gegeben sind.

Bei dieser Sachlage kann die Erteilung des nachgesuchten Patents nicht in Aussicht gestellt werden. Vielmehr ist bei Aufrechterhaltung der geltenden oder diesen weitgehend äquivalenten Ansprüchen mit der Zurückweisung der Anmeldung zu rechnen.

Prüfungsstelle für Klasse C 04 B

Dr. Eckebracht

Hausruf: 4354

Anlage: Ablichtung von 2 Entgegenhaltungen

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



J409-DE

01

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

①2 Übersetzung der  
europäischen Patentschrift

①7 EP 0 700 882 B 1

①0 DE 695 12 339 T 2

①1 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
C 04 B 35/636  
C 04 B 35/18  
C 04 B 35/52

- ②1 Deutsches Aktenzeichen: 695 12 339.4
- ②6 Europäisches Aktenzeichen: 95 111 903.1
- ②6 Europäischer Anmeldetag: 28. 7. 1995
- ②7 Erstveröffentlichung durch das EPA: 13. 3. 1996
- ②7 Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 22. 9. 1999
- ④7 Veröffentlichungstag im Patentblatt: 11. 5. 2000

- ③0 Unionspriorität:  
304540 12. 09. 1994 US
- ⑦3 Patentinhaber:  
Corning Inc., Corning, N.Y., US
- ⑦4 Vertreter:  
PAe Reinhard, Skuhra, Weise & Partner, 80801  
München
- ⑧4 Benannte Vertragsstaaten:  
BE, DE, ES, FR, GB, IT

- ⑦2 Erfinder:  
Shy-Hsien, Wu, Corning Inc., Corning, NY 14831,  
US

⑤4 Trocknungsverfahren zur Herstellung rissfreier Körper

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 695 12 339 T 2

DE 695 12 339 T 2

EP 95 111 903.1

Corning Incorporated

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Körpern aus Kunststoffgemischen, wobei durch eine neue Vehikelmzusammensetzung ein Trocknungsablauf mit einer viel kürzeren Trocknungszeit, als bisher verwendet, möglich ist. Überdies wird der Trocknungsschwund wesentlich verringert, was zu bruch-/rissfreien Körpern führt, ohne dass die Rheologie der Formgemische oder die Körpereigenschaften nach der Hitzebehandlung oder Sinterung beeinträchtigt werden.

#### Hintergrund der Erfindung

Aus keramischem Material, Aktivkohle und Zeolith hergestellte Körper werden bei einer Vielzahl von Anwendungen, wie als Katalysatoren oder Substrate für Katalysatoren, zur Adsorption von Kohlenwasserstoffen und anderen Verunreinigungen aus Gasströmen (häufig Luft) und Flüssigkeiten usw., verwendet.

US-A-5,344,799 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines getrockneten bruch-/rissfreien Körpers, wobei das Verfahren umfasst:

a) das Bilden eines nassen Gemisches aus Pulver, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Keramik, Glaskeramik, Karbide, Silikate, Lithiumaluminosilikate und Kombinationen hiervon, plastifizierende organische Binder wie Celluloseether, Celluloseetherderivate und Kombinationen hiervon und zusätzliche Komponenten, einschließlich Ölsäurederivaten, Linolsäure, Linolsäurederivaten, Linolensäure, Linolensäurederivaten, Ricinolsäure, Ricinolsäurederivaten und Kombinationen hiervon, in Mengen von 0,3-10%,

b) das Formen der genannten Mischung zu einem grünen Körper

c) das Trocknen des grünen Körpers, z. B. durch dielektrisches Trocknen.

EP-A-210,874 offenbart eine Keramikband-Grünlingvorstufe mit einer Dicke von nicht mehr als 25 µm für dielektrische Keramiken, hergestellt aus einer Gießzusammensetzung, die eine dielektrische Komponente, ein Celluloseharz und einen Binder enthält.

Ein übliches Verfahren zur Herstellung dieser Körper ist das Formen der plastifizierten Mischung aus den jeweiligen Pulvern, Bindern usw., die in einem Vehikel enthalten sind. Normalerweise ist das Vehikel Wasser. Die geformten Körper werden getrocknet und häufig hitzebehandelt. Wenn die Pulver eine sehr große Oberfläche aufweisen, was bei Aktivkohle und Molekularsieben, insbesondere Zeolith, am häufigsten der Fall ist, und wenn das Vehikel Wasser ist, wird eine sehr große Wassermenge benötigt, um die Pulver und Binder ausreichend zu benetzen. Daher kann die Trocknungszeit sehr lang sein, normalerweise z. B. etwa 4 Tage bei etwa 95°C für aus Aktivkohle hergestellte Körper. Die lange Trocknungszeit benötigt man, um den schnellen Verlust einer großen Wassermenge zu verhindern, was zu uneinheitlichen Schrumpfen und Brechen/Reissen des Körpers führt und so seine Festigkeit, Lebensdauer und katalytischen und Adsorptionseigenschaften ruiniert.

Deshalb wäre es vorteilhaft, das Trocknen in einer kürzeren Zeit beenden und gleichzeitig uneinheitliches Schrumpfen und Brüche/Risse vermeiden und Festigkeits-, Lebensdauer- und katalytische sowie Adsorptionseigenschaften beibehalten zu können.

Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Formung von Körpern bereit, das diese Ergebnisse erzielt.

### Zusammenfassung der Erfindung

Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur Herstellung von bruch-/rissfreien Körpern bereitgestellt, wobei das Verfahren umfasst:

a) das Bilden eines nassen Gemisches aus Pulver, ausgewählt aus der Gruppe, umfassend Keramik, Glaskeramik, Glas, Molekularsiebe, Aktivkohle und Kombinationen hiervon, einen plastifizierenden organischen Binder, der ein Celluloseether ist, und ein Vehikel, dadurch gekennzeichnet, dass das Vehikel Wasser und eine zusätzliche Komponente, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ölsäure, Ölsäurederivaten, Linolsäure, Linolsäurederivaten, Linolensäure, Linolensäurederivaten, Ricinolsäure, Ricinolsäurederivaten und Kombinationen hiervon, umfasst; wobei der Gehalt an Vehikel, bezogen auf den Gehalt an Pulver, bei 60 bis 200 Gewichtsprozent und die Pulveroberfläche bei mindestens  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  liegt.

b) Formen der Mischung zu einem grünen Körper und

c) Trocknen des grünen Körpers,

wobei, wenn das Pulver leitfähig ist, das Trocknen, dem gegebenenfalls ein Vortrocknen unter Mikrowellenstrahlung vorausgeht, über ein kontrolliertes Feuchtlufttrocknungsverfahren ausgeführt wird, umfassend die Schritte

i) Erhitzen des grünen Körpers bei einer Temperatur von  $35^\circ\text{C}$  bis  $90^\circ\text{C}$  bei einer relativen Feuchtigkeit von 90% bis 95% in einem Zeitraum von 1 bis 7 Stunden und anschließend

ii) Erhitzen des grünen Körpers bei einer Temperatur von  $88^\circ\text{C}$  bis  $95^\circ\text{C}$  bei einer relativen Feuchtigkeit von 90% bis 95% für 1 bis 7 Stunden, und

wobei, wenn das Pulver nicht leitfähig ist, das Trocknen nach einem Verfahren durchgeführt wird, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Mikrowellentrocknen und dielektrischem Trocknen.



### Ausführliche Beschreibung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Körpern aus Keramik, Glaskeramik, Glas, Aktivkohle und Molekularsieb, insbesondere Zeolith. Ein Kunststoffgemisch aus Pulvern, Bindern und Vehikel wird zu einem grünen Körper geformt, welcher dann getrocknet und hitzebehandelt oder gesintert wird.

Durch den Austausch eines Teils des Wasservehikels gegen eine hochsiedende, nicht mit Wasser mischbare Komponente, wie die organischen Säuren Ölsäure, Linolsäure, Ricinolsäure oder deren Derivate oder jede Kombination von diesen (am häufigsten ein 1:1-Austausch, bezogen auf das Gewicht) kann das Trocknen ohne merkliches Schrumpfen oder Brechen/Reissen und gewöhnlich in viel kürzerer Zeit als mit Wasser allein als Vehikel ausgeführt werden.

Überdies können die organischen Säuren und/oder deren Derivate wie auch Wasser in einer Matrix von Celluloseethern, wie Methylcellulose und/oder deren Derivate, als Plastifizierungsmittel wirken, wenn sie in einer relativ großen Menge von  $\geq 5\%$  (bezogen auf die Pulver) vorliegen. Deshalb beeinträchtigt ein Austausch von Wasser gegen diese organischen Säuren und/oder deren Derivate die Rheologie für Formverfahren wie Extrusion nicht. Tatsächlich kann sich die Struktur einer zu formenden Mischung durch das Vorhandensein dieser organischen Säuren und/oder deren Derivate vorteilhaft verändern. Solche Mischungen sind z. B. weniger klebrig, was die Reinigung der Ausrüstung erleichtert. Die Mischungs-rheologie wird gesteigert, so dass besseres Formen, z. B. bessere Extrusion, möglich ist. Die durch die wirksame Plastifizierungsfunktion von Ölsäure demonstrierte gute Verträglichkeit dieser organischen Säuren und/oder deren Derivate mit einer Matrix aus Celluloseethern und/oder deren Derivaten ermöglicht es, dass hochsiedende Lösungsmittel, wie Ölsäure, in

einem Gemisch eine große Menge Wasser ersetzen können, was infolge des Wasserentzugs zu schnellem bruch-/rissfreiem Trocknen führt.

Die gewünschten Eigenschaften der hitzebehandelten oder gesinterten Körper, wie Festigkeits- und Adsorptionseigenschaften, werden beibehalten.

Zuerst wird eine feuchte Mischung aus den folgenden Komponenten geformt: aus keramischen, Glas-, Glaskeramik-, Molekularsieb-, insbesondere Zeolith-, Aktivkohlepulvern sowie Kombinationen hiervon, plastifizierenden organischen Bindern, welche Celluloseether und/oder deren Derivate sein können, Vehikeln und wahlweise Zusätzen von organischen und anorganischen Co-Bindern, Netz- und Schmiermitteln.

Wenn nicht anders angegeben, werden die Gewichtsprozent der Mischungskomponenten, die keine Pulver sind, z. B. die verschiedenen Binder und Vehikel, gemäß der nachstehenden Formel auf den Pulvergehalt bezogen:

$$\frac{\text{Gewicht der nicht pulverförmigen Komponente}}{\text{Gewichtseinheiten Pulver}} \times 100$$

Bei Molekularsieben, z.B. Zeolithen, wird das Gewicht des Pulvers als das Gewicht des Molekularsiebs zuzüglich dem Gewicht an gebranntem  $\text{SiO}_2$ , das dem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt entspricht, der durch das Brennen des Silikonharzes entsteht, betrachtet:

$$\frac{\text{Gew. nicht pulverförmige Komponente und gebranntes SiO}_2}{\text{Gew. Molekularsieb + gebranntes SiO}_2} \times 100$$

### Die Pulver

Die Erfindung ist besonders für Pulver mit einer großen Oberfläche geeignet, d. h. mit einer über das N<sub>2</sub>-BET-Verfahren bestimmten Oberfläche von mindestens 300 m<sup>2</sup>/g und gewöhnlich von mindestens etwa 400 m<sup>2</sup>/g.

### Aktivkohlepulver

Aktivkohle zeichnet sich durch eine sehr große Oberfläche von gewöhnlich über etwa 500 oder 600 m<sup>2</sup>/g und eine Feinstruktur mit zerklüfteter Oberfläche sowie innere Feinporosität mit Porengrößen im Bereich von 2 bis etwa 10 Angström aus. Ein wesentliches Hilfsmittel zur Charakterisierung der Aktivkohle ist die BET-Oberflächenmessung, bei der die Stickstoffadsorption eingesetzt wird.

Die Beschaffenheit der Aktivkohle kann je nach der Verwendung hinsichtlich der Partikelgröße, Oberfläche, Adsorptionskapazität für Kohlenwasserstoffe, Adsorptionseffizienz, Porosität, Porengröße usw. stark schwanken. Die Kohle kann bezogen auf die Quelle der Vorstufe, die Partikelgröße, Porosität usw. ein einzelner Typ oder ein Gemisch von Typen sein.

Bei Kohlenwasserstoffadsorptionsanwendungen ist der bevorzugte Aktivkohletyp wahrscheinlich eine Ansammlung sehr kleiner, über eine offene Struktur miteinander verbundener Graphitplättchen, was zu einer großen Oberfläche führt.

(1) Ein vorteilhafter Aktivkohletyp hat eine durchschnittliche Partikelgröße von etwa 3 bis 10 Mikrometer im Durchmesser und eine über das N<sub>2</sub>-BET-Verfahren bestimmte Oberfläche von etwa 1050 bis 1300 m<sup>2</sup>/g.

(2) Ein weiterer vorteilhafter Aktivkohletyp weist etwa 80 Gewichtsprozent Aktivkohlepartikel nach (1) und etwa 20 Gewichtsprozent Aktivkohlepartikel mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von etwa 10 bis 50, vorzugsweise 20 bis 50

Mikrometer im Durchmesser und einer über das N<sub>2</sub>-BET-Verfahren bestimmten Oberfläche von etwa 1300 bis 1350 m<sup>2</sup>/g auf.

Eine Quelle für einen Aktivkohletyp (1), der für die Verwendung bei dieser Erfindung geeignet ist, ist BPL F3-Aktivkohle, von Calgon Corp. mit vielen Partikelgrößen und verschiedenen Oberflächenabmessungen erhältlich. Eine besonders bevorzugte Aktivkohlevariante aus dieser Quelle ist die Größe "6x16" Mesh, erhältlich mit einer Oberfläche von etwa 1050 bis etwa 1300 m<sup>2</sup>/g.

Eine andere besonders geeignete Aktivkohlepulver-Kombination besteht aus 80% Calgon-Kohle BPL-F3® und etwa 20% Nuchar® SN-20, einem von Westvaco erhältlichen groben Pulver mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von etwa 20 bis 50, gewöhnlich etwa 30 Mikrometern Durchmesser und einer über das N<sub>2</sub>-BET-Verfahren bestimmten Oberfläche von etwa 1300 bis 1350 m<sup>2</sup>/g.

#### Molekularsiebpulver

Molekularsiebe sind kristalline Substanzen mit einer zur Moleküladsorption geeigneten Porengröße  $t$ .

Einige für die erfindungsgemäße Anwendung bevorzugten Molekularsiebtypen sind Molekularsiebe aus Kohlenstoff, Zeolithe, die besonders geeignet und bevorzugt sind, Aluminophosphate, Metallophosphate, Silicoaluminophosphate und Kombinationen hiervon.

Molekularsiebe aus Kohlenstoff besitzen gut definierte Feinporen aus Kohlenstoffmaterial.

Einige bevorzugte Zeolithe sind vom Faujasit-Typ, worunter man den Y-Zeolith besonders bevorzugt, Pentasil, worunter man den ZSM-Typ, wie ZSM-5, bevorzugt, worunter man diejenigen mit einem molaren Verhältnis von SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> über 25 besonders bevorzugt, und Mordenit sowie Beta und Kombinationen hiervon.

Besonders geeignet für die praktische Anwendung dieser Erfindung sind Zeolithe mit einer Oberfläche von mindestens 400 m<sup>2</sup>/g, z. B. Y-Zeolith mit einer Oberfläche von mindestens 600 m<sup>2</sup>/g und ZSM-5 mit einer Oberfläche von mindestens 400 m<sup>2</sup>/g.

Ein Zeolith kann je nach der gewünschten Adsorption oder den erwünschten Konvertierungen wie hergestellt oder als Ammoniumsalz eingesetzt werden, hat aber vorzugsweise H<sup>+</sup>-Form oder ist gegen ein Alkali- oder Erdalkalimetall, aber vorzugsweise ein Übergangsmetall, z. B. mit der Ordnungszahl 21 bis 79, wie ein Edelmetall, z. B. Pt oder Pd usw., iongetauscht, wie im Fachgebiet bekannt.

#### Keramik, Glaskeramik und Glaspulver

Selbstverständlich können alle der vorstehenden Klasse zugehörigen Pulver oder solche, welche nach dem Brennen Materialien der vorstehenden Klasse ergeben, eingesetzt werden. Mit Kombinationen sind physikalische oder chemische Kombinationen, z. B. Gemische oder Verbundmaterialien gemeint. Beispiele für diese Pulvermaterialien sind Cordierit, Mullit, Ton, Talk, Zirkon, Zirkondioxid, Spinell, Aluminiumoxide und deren Vorstufen, Siliciumdioxide und ihre Vorstufen, Silikate, Aluminate, Lithiumaluminiumsilikate, Aluminiumoxid-Siliciumdioxid, Feldspat, Titandioxid, Quarzglas, Nitride, Carbide, Boride, z. B. Siliciumcarbid, Siliciumnitrid oder Gemische davon.

Besonders geeignet sind keramische Materialien, die beispielsweise beim Brennen Cordierit, Mullit oder Gemische davon ergeben, wobei einige Beispiele für solche Mischungen z. B. 55% bis etwa 60% Mullit und etwa 30% bis etwa 45% Cordierit enthalten und andere Phasen gewöhnlich bis etwa 10 Gewichtsprozent möglich sind. Einige keramische Ansatzmaterialzusammensetzungen zur Bildung von Cordierit, welche sich für

die praktische Anwendung der vorliegenden Erfindung besonders eignen, sind die im U.S. Patent 3,885,977, das hierin durch Bezugnahme aufgenommen ist, offenbaren.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthält eine Zusammensetzung, die beim Brennen schließlich Cordierit bildet, wobei die Erfindung selbstverständlich nicht auf diese beschränkt ist, wie folgt in Gewichtsprozent: etwa 33 bis etwa 41 und am stärksten bevorzugt etwa 34 bis etwa 40 Aluminiumoxid, etwa 46 bis etwa 53 und am stärksten bevorzugt etwa 48 bis etwa 52 Siliciumdioxid und etwa 11 bis etwa 17 und am stärksten bevorzugt etwa 12 bis etwa 16 Magnesiumoxid.

Die Pulver können synthetisch hergestellte Materialien, wie Oxide, Hydroxide usw., oder natürlich vorkommende Mineralien, wie Tone, Talk, oder jede Kombination davon sein. Die Erfindung ist nicht auf Pulver- oder Rohmaterialtypen beschränkt. Man kann sie je nach den beim Körper gewünschten Eigenschaften auswählen.

Einige typische Pulvermaterialarten werden nachstehend genannt. Die Partikelgröße ist als mittlerer Teilchendurchmesser über Sedigraph-Analyse und die Oberfläche als N<sub>2</sub>-BET-Oberfläche angegeben.

Einige Tonsorten bestehen aus nicht aufspaltenden, rohen Kaolinit-Tonen mit einer Partikelgröße von 7 bis 9 Mikrometer und einer Oberfläche von etwa 5 bis 7 m<sup>2</sup>/g, wie Hydrit MP<sup>TM</sup>, aus solchen mit einer Partikelgröße von 2 bis 5 Mikrometer und einer Oberfläche von etwa 10 bis 14 m<sup>2</sup>/g, wie Hydrit PX<sup>TM</sup>, aus aufspaltendem Kaolinit mit einer Partikelgröße von 1 bis 3 Mikrometer und einer Oberfläche von etwa 13 bis 17 m<sup>2</sup>/g, wie KAOPAQUE-10<sup>TM</sup>, aus kalziniertem Ton mit einer Partikelgröße von 1 bis 3 Mikrometer und einer Oberfläche von etwa 6 bis 8 m<sup>2</sup>/g, wie Glomax LL. Alle vorstehend genannten Materialien werden von Dry Branch Kaolin, Dry Branch, Georgia betrieben.

Einige typische Talkarten haben eine Partikelgröße von 6 bis 8 Mikrometer und eine Oberfläche von etwa 5 bis 8 m<sup>2</sup>/g, wie Pfizer Talk 95-27 und 95-28.

Einige typische Aluminiumoxide sind grobe Aluminiumoxide, z. B. die Alcan C-700 Serie mit beispielsweise einer Partikelgröße von 4 bis 6 Mikrometer und einer Oberfläche von etwa 0,5 bis 1 m<sup>2</sup>/g, wie z.B. C-701<sup>TM</sup>, und feine Aluminiumoxide mit einer Partikelgröße von 0,5 bis 2 Mikrometer und einer Oberfläche von etwa 8 bis 11 m<sup>2</sup>/g besitzen, wie A-16SG von Alcoa.

Eine typische Siliciumdioxidart hat eine Partikelgröße von 9 bis 11 Mikrometer und eine Oberfläche von etwa 4 bis 6 m<sup>2</sup>/g, wie IMSIL<sup>TM</sup>, vertrieben von der Unimin Corporation.

Im allgemeinen ist das Pulvermaterial ein feines Pulver (im Gegensatz zu grobkörnigen Materialien), wobei einige Komponenten, wie die Tone, wenn sie mit einem Vehikel, wie Wasser, vermischt werden, entweder Plastizität verleihen oder, wenn sie mit organischen Materialien wie Methylcellulose oder Polyvinylalkohol kombiniert werden, zur Plastizität beitragen können.

#### Der organische Binder

Der organische Binder verleiht der Mischung Plastizität. Erfindungsgemäß bezieht sich organischer Binder auf thermisch gelierbare Binder: Binder vom Celluloseethertyp und/oder deren Derivate, gewöhnlich meist Methylcellulose, Hydroxybutylcellulose, Hydroxybutylmethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Hydroxyethylmethylcellulose, Natriumcarboxymethylcellulose und Gemische hiervon. Bei der Praxis der vorliegenden Erfindung werden vorteilhafterweise Methylcellulose und Methylcellulosederivate eingesetzt. Methylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose und Kombinationen hiervon sind besonders bevorzugt. Bevorzugte Quellen für Cellulo-

20.12.99

- 11 -

seether und/oder deren Derivate sind Methocel® A4M und K75M von Dow Chemical Co. Methocel® A4M ist ein Methylcellulosebinder mit einer Geliertemperatur von 50 bis 55°C und einer Gelstärke von 5000 g/cm<sup>2</sup> (bezogen auf eine 2%ige Lösung bei 65°C). Methocel® K75M ist Hydroxypropylmethylcellulose.

#### Die Co-Binder

Die Co-Binder können erfindungsgemäß organische Binder sein, die zur Verstärkung der Plastizitätseigenschaften der Mischung verwendet werden können. Polyvinylalkohol (PVA) und Silikonharze haben sich für die Verwendung als Co-Binder als geeignet erwiesen. Co-Binder können anorganische Binder wie Bentonit-Ton sein, den man zur Steigerung der Festigkeit im geformten Körper einsetzt.

Das Silikonharz kann jedes oder eine Kombination von z. Zt. kommerziell erhältlichen Silikonharzen sein. Die bevorzugten Harze sind vernetzbare Silikone mit reaktiven Silanolgruppen. Das Silikonharz wird in Form einer wässrigen Emulsion aus Silikon in Wasser zur Mischung gegeben. Fertig aufbereitete Emulsionen sind kommerziell erhältlich. Einige besonders geeignete kommerziell erhältliche Silikonharzemulsionen sind z. B. die von Dow Corning gelieferten Harze 1-0468 und 1-0469. Harz 6-2230 von Dow Corning ist pulverförmig und kann mit einem geeigneten Lösungsmittel wie Isopropylalkohol oder vorgelöst in einem zweibasigen Esterlösungsmittel zum Gemisch gegeben werden. Alle ergeben etwa 50% SiO<sub>2</sub> bei der Hitzebehandlung.

Bentonit bezeichnet eine Tonklasse, die Montmorillonit als wesentliches Mineral enthält. Diese Tonsorte enthält Aluminiumsilikat mit etwa 3 bis 4 Gewichtsprozent MgO. Dies ist ein sehr feiner Ton, der zur Plastizität einer Mischung und zur Bindungskraft sowohl bei geformten als auch bei getrockneten Körpern beitragen kann. Von verschiedenen Lieferanten



sind verschiedene Bentonit-Handelsklassen erhältlich, die hinsichtlich der Partikelgröße und Verunreinigungen, die vom Vorkommen und Verarbeitungsgrad abhängen, etwas variieren können. Der Ton besitzt eine feine Partikelgröße und lässt sich in der gesamten Mischung gleichmäßig verteilen. Die durchschnittliche Partikelgröße des Bentonits liegt im allgemeinen bei weniger als einem Mikrometer Durchmesser. Geeignete Bentonit-Tone, besonders die von feiner Partikelgröße, ähneln dem früher von Georgia Kaolin vertriebenen Bentonit L<sup>®</sup>. Ein anderer geeigneter Bentonit-Ton wird von Dry Branch Kaolin unter der Bezeichnung Bentonit K-129 vertrieben.

Eine besonders geeignete Kombination der Co-Binder besteht aus Polyvinylalkohol, Silikonharz und Bentonit-Ton.

#### Das Vehikel

Das Vehikel setzt sich aus Wasser und mindestens einer zusätzlichen, hochsiedenden, nicht mit Wasser mischbaren Komponente, die Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Ricinolsäure und deren Derivate sein kann, zusammen. Das Verfahren ist besonders für Wasser und Ölsäure geeignet. Man kann jedoch Mischungen der Säuren und/oder von deren Derivaten verwenden. Man kann z. B. die kommerzielle Tallölfettsäure, hergestellt von Westvaco: L-1, L-5, 1470 und 1483, die gewöhnlich ein Gemisch aus Öl- und Linolsäure von etwa 90% enthält, einsetzen. Westvaco L-5 ist ein Gemisch aus Öl- und Linolsäure und besonders zum Trocknen von Zeolith-Mischungen geeignet.

Die Gesamtmenge an Vehikel in der Mischung liegt, bezogen auf die Pulver, bei mindestens 60 bis 200 Gewichtsprozent.

Eine besonders vorteilhafte Zusammensetzung des Vehikels besteht aus Ölsäure und Wasser mit einem Ölsäuregehalt von 5 bis 110 Gewichtsprozent, bezogen auf den Pulvergehalt des Gemisches. Bei diesen Mengen ist es vorteilhaft, dass der Wassergehalt in einem Aktivkohlegemisch, bezogen auf den Kohlen-

stoff, bei 160 Gewichtsprozent liegt, während der Wassergehalt bei einem Zeolithgemisch, bezogen auf den Gehalt an Zeolith und gebranntem  $\text{SiO}_2$ , vorteilhafterweise bei 70 bis 90 Gewichtsprozent und der Wassergehalt in einem Keramikgemisch liegt, bezogen auf den Gehalt an Keramikpulver, vorteilhafterweise bei 30 Gewichtsprozent liegt. Diese Vehikelzusammensetzungen bieten den besonderen Vorteil einer verbesserten Rheologie in den jeweiligen Gemischen.

Wenn das Pulver Aktivkohle ist besteht eine besonders vorteilhafte Vehikelzusammensetzung aus Ölsäure und Wasser mit einem Ölsäuregehalt von 20 bis 110 Gewichtsprozent, bezogen auf den Gehalt an Aktivkohle. Diese Zusammensetzung des Vehikels führt zu kurzen Trockenzeiten, ohne dass im Aktivkohlekörper Brüche/Risse entstehen.

Wenn das Pulver Zeolith ist, besteht eine vorteilhafte Vehikelzusammensetzung aus Ölsäure und Wasser mit einem Ölsäuregehalt von 10 bis 60 und noch vorteilhafter 20 bis 60 Gewichtsprozent, bezogen auf den Pulvergehalt, bei dem Zeolith und  $\text{SiO}_2$ , gemessen wie gebrannt, zusammen genommen werden. Diese Vehikelzusammensetzung führt zu kurzen Trockenzeiten, ohne dass im Aktivkohlekörper Brüche/Risse entstehen.

Einige Mischungen, die bei der Anwendung dieser Erfindung verwendet werden können, sind nachstehend angeführt, obwohl selbstverständlich jedes Gemisch der vorstehend aufgeführten Komponenten eingesetzt werden kann.

Die bevorzugten Pulver sind Aktivkohle oder Zeolith. Im Fall von Aktivkohle und Zeolith bestehen die Co-Binder vorteilhafterweise aus Silikonharz oder einer Kombination aus Silikonharz und Bentonit-Ton.

Ein anderes vorteilhaftes Co-Binder-System für Aktivkohlegemische besteht aus einer Mischung von Bentonit-Ton und Polyvinylalkohol.

22.12.99

- 14 -

1. Aktivkohle, plastifizierender organischer Binder, Co-Binder aus PVA, Silikonharz und Bentonit, Wasser und Ölsäure. Eine vorteilhafte Zusammensetzung besteht z. B. aus Aktivkohle, die sich aus 80 bis 100% BPL, Rest Nuchar, zusammensetzt, 0 bis 2% PVA, 4 bis 8% Methylcellulose, 20 bis 50% Silikonharz und 10 bis 30% Bentonit-Ton sowie einem Gesamtgehalt an Vehikel von 150 bis 200%, von dem 20 bis 110% aus Ölsäure bestehen.

2. Zeolith, plastifizierender organischer Binder, Silikonharz-Co-Binder, vorzugsweise gelöst in einem zweibasigen Esterlösungsmittel, Wasser und Ölsäure. Eine vorteilhafte Zusammensetzung besteht z. B. aus Y-Zeolith, 4 bis 10% Methylcellulose, Silikonharz, das beim Brennen 5 bis 30%  $\text{SiO}_2$  ergibt (vorgelöst in zweibasigem Ester), 70 bis 95% Zeolith und 60 bis 90% Gesamtvehikel, das sich aus 30 bis 80% Wasser und 10 bis 60% Ölsäure zusammensetzt.

Weitere Einzelheiten der Bearbeitung dieser Systeme werden in den nachstehenden Beispielen beschrieben.

3. Keramik-, Glas- und/oder Glaskeramikpulver, plastifizierender organischer Binder, wahlweise PVA-Co-Binder und Vehikel aus Wasser und Ölsäure. Jede der zuvor angeführten Pulverzusammensetzungen enthält bis zu 12% organischen Binder, der am häufigsten Methylcellulose oder Hydroxypropylmethylcellulose ist, bis zu 6% PVA und Vehikel aus Wasser und Ölsäure in ausreichender Menge, um die Pulver zu benetzen.

Das Gemisch wird durch trockenes Vermengen der festen Komponenten und anschließendes Mischen der flüssigen Komponenten mit Wasser hergestellt. Eine Mischtechnik, wobei die Erfindung selbstverständlich nicht auf diese beschränkt ist, besteht darin, dass man die trocken vermengten Komponenten in einen Kollermischer oder eine andere Mischerart, wie einem Sigmaschaufel- oder Doppelarmmischer, vorlegt. Während des Mischens der Feststoffe werden die Flüssigkeiten (Co-Binder

und Vehikel) zugegeben. Die Ölsäure kann man vor dem Zusatz jeder anderen flüssigen Komponente zugeben. Bei Aktivkohlepulvergemischen mischt man z. B. den plastifizierenden organischen Binder, z. B. Methylcellulose, PVA, Bentonit, und die Kohlenstoffpulver mit der Ölsäure im allgemeinen etwa drei Minuten in einem Littleford-Mischer. Bei Zeolith-Pulvern wird der Zeolith etwa drei Minuten mit der Ölsäure gemischt. Dann wird der plastifizierende organische Binder, z. B. Methylcellulose, unter weiterem Mischen für etwa drei Minuten zugesetzt. Wenn die Flüssigkeit zugegeben wurde, lässt man den Koller- oder anderen Mischer laufen, bis sich der Ansatz verdichtet und plastifiziert wird.

Der Gehalt an Vehikel wird für das Gemisch so eingestellt, dass die Mischung eine optimale Plastizität und Handhabbarkeit erhält. Wenn man das Gemisch vermenzt und das Vehikel zusetzt, erreicht man einen Punkt, an dem das Vehikel zur Benetzung aller Partikel ausreicht. Indem man die Luft entfernt, verdichtet weiteres Mischen das Pulver, und das verdichtete Pulver beginnt in Klumpen zu agglomerieren. Weiteres Mischen führt dazu, dass die Klumpen geschmeidig werden. Ein Wasserüberschuß macht die Klumpen für das Formverfahren zu weich.

Wenn man beobachtet, dass die Mischung gut plastifiziert ist, was durch ein Drehmoment-Rheometer angezeigt wird, formt man sie zu Körpern.

Die erfindungsgemäßen Körper können jede herkömmliche Größe und Gestalt annehmen. Für die Kohlenwasserstoffadsorption bei der Reinigung von Motorabgasen bevorzugt man die Form eines Körpers mit Zellen, beispielsweise eine Wabenstruktur.

Einige Beispiele von Waben, die über ein erfindungsgemäßes Verfahren hergestellt werden, wobei die Erfindung selbstverständlich nicht auf diese beschränkt ist, sind solche mit

etwa 94 Zellen/cm<sup>2</sup> (etwa 600 Zellen/in<sup>2</sup>), etwa 62 Zellen/cm<sup>2</sup> (etwa 400 Zellen/in<sup>2</sup>) oder etwa 47 Zellen/cm<sup>2</sup> (etwa 300 Zellen/in<sup>2</sup>), etwa 31 Zellen/cm<sup>2</sup> (etwa 200 Zellen/in<sup>2</sup>), etwa 15 Zellen/cm<sup>2</sup> (etwa 100 Zellen/in<sup>2</sup>) oder etwa 1,4 Zellen/cm<sup>2</sup> (9 Zellen/in<sup>2</sup>). Bei katalytischen Konverteranwendungen liegen die üblichen Wand- (Steg-) dicken z. B. bei 6 Mil (etwa 0,15 mm) bei Waben mit 400 Zellen/in<sup>2</sup> (62 Zellen/cm<sup>2</sup>). Die Stegdicken liegen gewöhnlich bei etwa 4 bis etwa 35 Mil (etwa 0,1 bis 0,9 mm). Die äußere Größe und Gestalt des Körpers wird durch die Anwendung bestimmt.

Zum Formen kann man jedes Verfahren einsetzen, bei dem ein plastifiziertes Gemisch geformt wird. Das bevorzugte Formgebungsverfahren ist Extrusion. Gewöhnlich verwendet man eine Kolbenextruder, obwohl man jede auf dem Fachgebiet bekannte Extrusionsvorrichtung, wie einen kontinuierlichen Außerger oder einen Doppelschneckenextruder, verwenden kann.

Beim Formen der Wabenstrukturen bevorzugt man das Extrudieren des Gemisches durch eine Wabendüse.

Der geformte Körper kann auf Wunsch in Teile verschiedener Größe geschnitten werden.

Der so entstandene geformte Körper wird dann getrocknet.

Vor dieser Erfindung wurden Gemische, bei denen ein hoher Wassergehalt von z. B. mindestens 50% Wasser erforderlich ist und die zur Verhütung von Brüchen/Rissen langsam getrocknet werden mussten, nach einem Verfahren getrocknet, bei dem man die Körper in Aluminiumfolie einwickelt und diese für einen ausreichend langen Zeitraum zur Entfernung des Wassers in einen Trockner legt, der auf nicht mehr als 100°C, gewöhnlich 95°C eingestellt ist. Die Folie erzeugt eine feuchte Umgebung, so dass die extrudierten Körper langsam und gleichmäßig trocknen und die Bruch-/Rissbildung verhindert wird. Die Trocknungszeit kann je nach der Größe des Körpers variieren.

Die Trocknungszeit für eine Wabe mit 2,54 cm (1") Durchmesser und 22,9 cm (9") Länge liegt gewöhnlich bei etwa 4 Tagen.

Erfindungsgemäß kann man einen Teil des Wasservehikels durch die vorstehend beschriebenen organischen Säuren und/oder deren Derivate ersetzen, ohne dass die Extrusionsrheologie des Ansatzes merklich beeinflusst wird. Die Ergebnisse haben gezeigt, dass z. B. bei Verringerung des Wassers im Austausch gegen eine fast äquivalente Menge an Ölsäure in einem Ansatz aus Aktivkohle oder Zeolith die Wabenproben schneller trockneten und so die Trocknungszeit einer extrudierten Kohlenstoff- oder Zeolithwabe ganz erheblich verkürzt wurde.

Für leitfähige Pulver, z. B. Aktivkohle, schließt das erfindungsgemäße Trocknungsverfahren ein Feuchtluftkontrollverfahren ein, dem zur Entfernung eines Teils des Vehikels ein Mikrowellentrocknen vorangehen kann.

Das Kontrollverfahren für die relative Feuchtigkeit wird gewöhnlich nach dem nachstehenden Schema durchgeführt.

Schritt	T (°C)	Rel. Feucht. (%)	t (Std.)
1	35-90	90-95	1-7
2	88-95	90-95	1-7

Nach den Schritten 1 und 2 führt man vorzugsweise die folgenden zusätzlichen Schritte aus:

3	90-95	90-80	2-6
4	90-95	80-70	2-6
5	90-60	70-60	2-6
6	60-30	60	2-6

Bei leitendem Material kann der grüne Körper vorzugsweise für einen Zeitraum unmittelbar vor der Bogenbildung (arcing)

unter Mikrowellenbestrahlung vorgetrocknet werden. Der Zeitraum kann experimentell bestimmt werden und hängt von der Probengröße und vom besonderen Ofen ab.

Wenn das Material, z. B. Zeolith, Keramik, Glaskeramik, Glas, nicht leitfähig ist, wird entweder mit der Mikrowelle oder über dielektrisches Trocknen getrocknet. Der Trockenzeitraum hängt von der Wassermenge, der Größe des Körpers und vom besonderen Ofen ab. Für eine Wabe von etwa 20,3 cm (8") Länge und 2,54 bis 10,2 cm (1 bis 4") Durchmesser liegt die Trockenzeit gewöhnlich bei weniger als 15 Minuten.

Mikrowellen- und dielektrische Trocknungsverfahren sind im Fachgebiet bekannt. Der Fachmann kann den dielektrischen Trockner auf bekannte Weise einstellen, so dass bei niedriger Energie getrocknet wird, bspw. durch Einstellen von Plattenhöhe, Hochfrequenzspannung oder Trockenzeit.

Mikrowellen- und dielektrisches Trocknen brauchen sehr wenig Zeit. Da das dielektrische Trocknen so schnell geht, neigen aber Körper, die eine große Wassermenge enthalten, während des Verfahrens aufgrund von umfassendem ungleichmäßigem Schrumpfen gewöhnlich zu Brüchen/Rissen. Der erfindungsgemäße Einsatz einer organischen Säure und/oder eines Derivates als Teil des Vehikels lässt für Körper aus nicht leitendem Material aufgrund einer viel weniger uneinheitlichen Schrumpfung dennoch das Trocknen mit diesen schnellen Verfahren zu, ohne dass es zur Bruch-/Rissbildung kommt, die man bei den Verfahren nach dem Stand der Technik beobachtet, bei denen das Vehikel nur aus Wasser besteht.

Je nach dem Pulver können die getrockneten Körper hitzebehandelt oder gesintert werden.

Bei einem Aktivkohlekörper wird der getrocknete Körper hitzebehandelt, um die eventuell durch die Anwesenheit von Binder, Ton und Harz verloren gegangene Oberfläche wieder herzustellen. Die Temperaturen für diesen Hitzebehandlungs-

schritt liegen gewöhnlich bei 1000°C bis 1400°C für 2 bis 4 Stunden in einer nicht reaktiven Atmosphäre, z. B. Stickstoff. Die Temperatur für die Hitzebehandlung liegt vorteilhafter bei 1100°C bis 1300°C.

Bei bestimmten Keramik-, Glas- oder Glaskeramikmaterialien und Zeolith sintert man die getrockneten Körper wie im Fachgebiet bekannt.

Die Körper bleiben nach Hitzebehandlung oder Sintern frei von Brüchen/Rissen.

Bis zum heutigen Zeitpunkt war es aufgrund der starken Schrumpfung (unter Entwicklung großer Spannungen) in den Proben, die vom Entzug großer Wassermengen herrührte, nicht möglich, Waben, die entweder bei Raumtemperatur oder in Folie gewickelt in einem Ofen getrocknet wurden, ohne Brüche/Risse, zu erhalten, insbesondere Waben mit großem Durchmesser (etwa 12 cm oder 4,75").

Durch Verwendung einer nahezu gleichen Menge Ölsäure als Teil der Vehikelzusammensetzung, um das Wasser in Gemischen, die Pulver mit großer Oberfläche enthalten, zu ersetzen, reduziert man tatsächlich die beim Trocknen ausgelöste Trockenschrumpfung und die Spannung bei einem bruch-/rissfreien Körper, ob er nun Raumtemperatur ausgesetzt oder schnell in einem dielektrischen Ofen getrocknet wird, um die Trocknungszeit zu verkürzen. Die Rheologie des Gemisches wird gesteigert, um eine einwandfreie Oberflächenqualität und Zellenverbindung zu erzielen, die von einer effektiven plastifizierenden Wirkung der Ölsäure herrühren. Aus solchen Körpern können nach Brennen oder Sintern immer noch bruch-/rissfreie Produkte erhalten werden.

In Fällen, bei denen nach dem Trocknen sehr feine, aber für das Auge unsichtbare Brüche/Risse auftreten, zeigen sich diese nach dem Sintern besonders bei großen Körpern, z. B. (12 cm) 4,75" großen Waben. Die Vorteile der Erfindung sind



deshalb besonders bei großen gesinterten Körpern sichtbar. Sogar wenn vom Trocknen herrührende Bruch-/Rissbildungen aufgrund der plastifizierenden Wirkung von organischen Säuren und/oder deren Derivaten kein Problem darstellen, liegt ein Vorteil darin, dass man die organischen Säuren und/oder deren Derivate erfindungsgemäß auch in relativ kleinen Mengen als Teil des Vehikels zusetzt, um die Extrusionsrheologie zu steigern und sich besonders bei großen gesinterten Körpern gegen die Möglichkeit der Bruch-/Rissbildung abzusichern.

Zur Steigerung der Rheologie liegt der Bereich wirksamer Ölsäureanteile (Gewichtsprozent, bezogen auf das Pulver) bei einem Kohlenstoffansatz bei 5 bis 110%, bei einem Zeolithansatz bei 5 bis 60%, bezogen auf Zeolith und gebranntes  $\text{SiO}_2$ , und bei Keramik, z. B. einem Cordierit-Rohmaterialansatz, bei 5 bis 30%.

Zur vollständigeren Veranschaulichung der Erfindung werden die folgenden, nicht beschränkenden Beispiele angeführt. Alle Anteile, Mengen und Prozente sind, wenn nicht anders angegeben, auf das Gewicht bezogen.

#### Beispiel 1 (Vergleich)

Das alte Trocknungsverfahren, bei dem eine 22,3 cm (8,5") lange, mit einer Folie umwickelte Probe bei 95°C gehalten wird, benötigt zum vollständigen Trocknen im Vergleich 4 Tage. Die Probe wurde aus einem Aktivkohlegemisch hergestellt, das etwa 80% BPL-F3® und etwa 20% Nuchar® SN-20, etwa 6% Methocel A4M, etwa 2% PVA, 20% Silikonharz 1-0469 und etwa 20% Bentolit L® Bentonit-Ton enthielt.

Die nachstehenden Trocknungsdaten in Tabelle 1 zeigen, dass 4 Tage notwendig sind:

Tabelle 1

Tage bei 95°C	0	1	2	3	4	5
Probengewicht (g)	84,00	72,83	53,90	43,07	40,32	40,27

Die Ergebnisse der Untersuchungen verschiedener Auswirkungen der Ölsäurezusammensetzungen sind in den folgenden Beispielen zusammengefaßt.

### Beispiel 2

Der Zusatz von Ölsäure wurde durchgeführt, indem eine spezifische Ölsäuremenge zu einem trockenen Kohlenstoffansatz gegeben und etwa 3 Minuten in einem Littleford-Mischer untergemischt wurde. Die behandelten Pulver wurden dann in einen Kollermischer eingebracht, wo man die übrigen Flüssigkeiten zusetzte, um die Mischung zu plastifizieren. Waben mit einem Durchmesser von 2,54 cm (1") wurden in einem Ofen mit einem Regler für die relative Feuchtigkeit (RHO) nach einem speziellen relative Feuchtigkeit- (RH-), Temperatur- (T-) und Zeit- (t-) Trocknungsprogramm getrocknet.

Die drei in den aktuellen Untersuchungen verwendeten Programme waren:

#### Programm A

Schritt	T (°C)	RH (%)	t (Std.)
1	35-90	95	5
2	90	95	5
3	90	95-80	10
4	90	80-70	10
5	90-60	70-60	10
6	60-30	60	10
			insgesamt 50

22.12.99

- 22 -

## Programm B

1	35-90	90	5
2	90	90	5
3	90	90-80	10
(Schritte 4, 5 und 6 wie im Programm A)			
			insgesamt 50

## Programm C

(Die ersten beiden Schritte wie im Programm B)			
3	90	90-80	5
4	90	80-70	5
5	90-60	70-60	5
6	60-30	60	5
			insgesamt 30

Es wurden zahlreiche Zusammensetzungen aus Aktivkohle, Bentonit-Ton und Silikonharz, Ölsäure und Wasser zu Waben extrudiert.

Eingesetzt wurden SR-Emulsion 1-0469 und Bentonit-Ton GK-129. Unter Verwendung einer Düsenkonfiguration wurden Wabenproben mit 0,014 MPa/508 µm (200 cpsi/20 Mil) Wand/457 µm (18 Mil) Haut hergestellt. Einige wurden nach einem speziellen RHO-Programm getrocknet, wohingegen die übrigen immer noch 4 Tage bei etwa 95°C in Folie getrocknet wurden. Nach dem Trocknen wurden alle gehärtet (230°C/30 min) und 4 Stunden bei 1100°C unter Stickstoff hitzebehandelt. An den foliengetrockneten Proben wurden Festigkeitsbestimmungen durchgeführt. Die RHO-getrockneten Proben dienten lediglich der Untersuchung des Trocknungsprogramms.

Tabelle 2  
MAXIMALE ÖLSÄUREMENGE

			Festigkeit MPa (psi)			
	Wasser/ Öl- säure (%)	RHO- Programm	RT	250°C	300°C	350°C
2-1	157/0 (Kon- trolle)		7,03 (1020)	7,58 (1100)	6,41 (930)	5,93 (860)
2-2	107/40	A	4,69 (680)	4,48 (659)	4,69 (680)	4,34 (630)
2-3	87/60	A	7,03 (1020)	6,895 (1000)	6,21 (900)	5,86 (850)
2-4	75/80	B	3,65 (530)	3,86 (560)	4,48 (650)	3,17 (460)
2-5	68/100	C	1,65 (240)	1,79 (260)	1,86 (270)	1,52 (220)
2-6	65/80	C	11,65 (1690)	11,51 (1670)	12,48 (1810)	10,82 (1570)

Der Kohlenstoff setzte sich aus etwa 80% BPL-F3® und etwa 20% Nuchar® SN-20 zusammen.

Die Gemische enthielten etwa 6% Methocel A4M, etwa 2% PVA und etwa 20% Bentonit GK 129. Die Nummern 2-1 bis 2-5 enthielten etwa 20% SR und Nummer 2-6 enthielt etwa 40% SR.

Aus den vorstehenden Daten kann man einwandfrei feststellen, dass bei einem Aktivkohleinsatz Wasser gegen Ölsäure im Verhältnis von nahezu eins zu eins ausgetauscht werden kann, ohne dass seine Rheologie/Extrusionsqualität merklich beeinträchtigt wird. Dennoch war das Extrudat (Nr. 2-5) mit einem hohen Säureanteil von 100% weicher. Alle Proben konnten in einem Ofen mit regelbarer relativer Feuchtigkeit sauber (ohne Spuren von Ölsäuredämpfen) und vollständig (über eine Gewichtsveränderung der Proben während des Trocknens bestätigt)

22.12.99

- 24 -

nach den speziellen Programmen von 50 oder 30 Stunden getrocknet werden (verglichen mit ~150 Stunden bei einem Kontrollansatz, Nr. 2-1, ohne Ölsäure in einem RH-Ofen).

Alle Proben wiesen eine hervorragende Beständigkeit in Wasser auf. Die Festigkeit nahm rapide ab, wenn der Säuregehalt in einer 20% SR/20% GK-Zusammensetzung von 0% (Nr. 2-1) auf 100% (Nr. 2-5) anstieg. Dennoch blieb die Festigkeit sogar in Gegenwart von 80% Ölsäure hoch (>1000 Psi), wenn in einem Ansatz eine hochprozentige (40%) SR-Emulsion verwendet wurde (Nr. 2-6). Dies deutet darauf hin, dass das Aushärten des in einer großen Menge vorhandenen Silikonharzes (>20%) in einem Ansatz durch die Ölsäure nicht merklich beeinflusst wird.

Kurz gesagt kann ein äquivalenter Austausch von Wasser gegen Ölsäure in einem Kohlenstoffansatz die Trockenzeit beim Trocknen mit geregelter relativer Feuchtigkeit, aufgrund der plastifizierenden Wirkung der Ölsäure ohne nachteilige Auswirkung auf die Extrusionsqualität, tatsächlich ganz wesentlich abkürzen (von etwa 150 auf 30 Stunden). Der maximale Säureanteil lag im Bereich von 100%. Die gehärtete und hitzebehandelte Probe wies keine Auswirkungen auf die Beständigkeit in Wasser auf, zeigte aber geringe Festigkeit (je höher der Säuregehalt, desto geringer die Festigkeit). Die Festigkeit lässt sich jedoch wieder herstellen, wenn man einen hohen (40%) Anteil von SR verwendet.

### Beispiel 3

Die nachstehenden Untersuchungen wurden durchgeführt, um die Trocknungseffizienz der Körper zu bewerten, die aus Aktivkohle- oder Silikonharzgemischen hergestellt wurden und die nachstehende und in Tabelle 3 unten angegebene Zusammensetzung besitzen: Aktivkohle als 80% BPL/20% Nuchar, 2% PVA als Airvol 205S, 6% Methylcellulose als Methocel A4M, 40% Si-

22.12.99

likonharz als 1-0469 und 20% Bentonit-Ton als Bentolit L, außer Nr. 3-5, die, wie in Tabelle 3 angegeben, etwa 20% Silikonharz und Vehikel enthielt. Die Wabenproben von 2,54 cm (1 in) Durchmesser und 27,59 cm (8,5 in) Länge mit 0,014 MPa/508 µm (200 cpsi/20 Mil) Wand/457 µm (18 Mil) Haut wurden in einem Ofen mit geregelter relativer Feuchtigkeit (RHO) nach einem 30 Stunden-Programm (Programm C) mit oder ohne Vortrocknen in einem Mikrowellenofen (MWO) getrocknet.

TABELLE 3

Trocknen der Ölsäure enthaltenden Kohlenstoff/SR-Proben

	Wasser /Ölsäure (%)	MWO (min)	RHO Restwasser (%)
3-1 (Kontrolle)	165/0	0	10
		2-3	11-12
3-2	95/60	0	2
		1-2,5	1
3-3	73/80	0	3
		1-2	3
3-4	65/80	0	2
		1-1,5	0
3-5	68/100	0	0
		1-1,5	0

Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, dass die Kontrollprobe 3-1, bei der das Vehikel nur aus Wasser besteht, nach dem Programm C in 30 Stunden nicht vollständig getrocknet werden konnte (es bleiben  $\geq 10\%$  Restwasser). Alle Gemische, die Ölsäure enthielten (3-2, 3-3, 3-4 und 3-5 nach steigendem Säure- und abnehmendem Wassergehalt) ließen sich mit dem gleichen 30 Stunden-Programm vollständig oder nahezu vollständig

22.10.99

- 26 -

trocknen. Die vorstehenden Daten zeigen deutlich, dass die Verwendung von Ölsäure als Wasserersatz in einem Gemisch, das Pulver mit großen Oberflächen enthält (und daher eine große Wassermenge zur vollständigen Plastifizierung erfordert), die Trocknungszeit (in einem Ofen mit relativer Feuchtigkeit von 150 auf 30 Stunden) wesentlich herabsetzen kann.

Bei den vorstehenden Gemischen hatte der Austausch von Wasser gegen Ölsäure im Verhältnis von nahezu eins zu eins keinen merklichen Einfluss auf die Rheologie der Gemische und ergab aufgrund der plastifizierenden Wirkung der Ölsäure immer noch Waben mit qualitativ guter Oberfläche und Zellenverbindung. Die endgültigen Eigenschaften hitzebehandelter Waben aus Aktivkohle waren vergleichbar mit den aus Ansätzen ohne Ölsäure erhaltenen.

22.12.99

EP 95 111 903.1

Anmelder: CORNING INCORPORATED

### PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines Bruch-/Riß-freien Körpers, wobei das Verfahren umfaßt:
  - a) Bilden eines nassen Gemisches aus Pulver, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Keramik, Glaskeramik, Glas, Molekularsieb, Aktivkohle und Kombinationen hiervon, einem plastifizierenden organischen Binder, welcher ein Celluloseether ist und einem Vehikel, dadurch gekennzeichnet, daß das Vehikel Wasser ist und eine zusätzliche Komponente, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ölsäure, Ölsäurederivaten, Linolsäure, Linolsäurederivaten, Linolensäure, Linolensäurederivaten, Ricinolsäure, Ricinolsäurederivaten und Kombinationen hiervon, wobei der Vehikelgehalt 60 - 200 Gew.-% bezogen auf den Pulvergehalt beträgt, und die Oberfläche des Pulvers mindestens 300 m<sup>2</sup>/g beträgt,
  - b) Formen des Gemischs zu einem grünen Körper; und
  - c) Trocknen des grünen Körpers,und wobei, wenn das Pulver leitfähig ist, das Trocknen, dem wahlweise ein Vortrocknen unter Mikrowellenbestrahlung vorangeht, durch ein kontrolliertes Feuchtlufttrocknungsverfahren durchgeführt wird, umfassend die Schritte:

- i) Erwärmen des grünen Körpers bei einer Temperatur von 35 - 90°C bei einer relativen Feuchtigkeit von 90 - 95 % für eine Zeit von 1



22.12.99

- 7 Stunden, und anschließend

ii) Erwärmen des grünen Körpers auf eine Temperatur von 88 - 95°C bei einer relativen Feuchtigkeit von 90 - 95 % für 1 - 7 Stunden, und

wenn das Pulver nicht leitend ist, das Trocknen mit Hilfe eines Verfahrens, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Mikrowellentrocknung und dielektrischem Trocknen durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Zusatzkomponente des Vehikels Ölsäure ist, wahlweise in Mengen von 5 - 110 %, bezogen auf den Pulvergehalt, vorzugsweise 20 - 110 %.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der organische Binder ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus Methylcellulose, Hydroxybutylmethylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Hydroxyethylmethylcellulose, Natriumcarboxymethylcellulose und Gemischen hiervon.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 3, wobei das Pulver ausgewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus Aktivkohle und Zeolith.
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Oberflächen von Kohlenstoff oder Zeolith jeweils mindestens 600 m<sup>2</sup>/g oder mindestens 400 m<sup>2</sup>/g betragen.
6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei weiterhin mindestens ein Co-Binder enthalten ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polyvinylalkohol-Siliconharz und anorganischen Bindern, insbesondere Bentonit.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das Vehikel aus Ölsäure

22.12.99

und Wasser zusammengesetzt ist und der Ölsäuregehalt in dem Gemisch 5 - 60 % beträgt, bezogen auf das Zeolithpulver und den Gehalt an gebranntem Siliciumdioxid in dem Gemisch.

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Formen durchgeführt wird, indem das Gemisch durch eine Form extrudiert wird.
9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Gemisch zu einer Wabenstruktur geformt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1, wobei vor dem kontrollierten Feuchtlufttrocknungsverfahren für ein leitendes Pulver der grüne Körper für einen Zeitraum unmittelbar vor Bogenbildung (arcing) einer Vortrocknung unter Mikrowellenbestrahlung unterzogen wird.